



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

39 b, 22/06

Int. Cl.:

C 08 f 47/12

Geruchsnummer:

63583/58

Anmeldungsdatum:

4. September 1958, 18 1/2 Uhr

Priorität:

Deutschland, 5. November 1957  
(B 46669 IV b/39 b)

Patent erteilt:

15. Juli 1966

Patentschrift veröffentlicht: 31. Januar 1967

s

## HAUPTPATENT

J. P. Bemberg Aktiengesellschaft, Wuppertal-Oberbarmen (Deutschland)

## Verfahren zur Herstellung von geformten Gebilden aus linearen Hochpolymeren ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Dr. Ernst Pirot, Wuppertal-Barmen, und Dr. Hermann Zimmer, Wuppertal-Langerfeld (Deutschland),  
sind als Erfinder genannt worden

Die Herstellung von geformten Gebilden, insbesondere Filmen aus Hochdruckpolyäthylen, ist auf Grund einer stärkeren Verzweigung dieser Polymeren technisch leicht durchführbar, wohingegen die entsprechende Verarbeitung von im wesentlichen linearem Polyäthylen, wie es bei den bekannten Niederdruckpolymerisationsverfahren anfällt, bedeutend größere Schwierigkeiten bietet. Während die Molekulargewichte von Hochdruckpolyäthylen etwa 20 000 bis 30 000 betragen, werden nach den Niederdruckverfahren Molekulargewichte bis zu 1 000 000 erzielt. Die Schmelzviskositäten dieser letzteren Produkte liegen naturgemäß viel höher als bei Hochdruckpolyäthylen, und hierauf ist im wesentlichen die schwierige Verarbeitbarkeit der Polymeren durch Schneckenpressen zurückzuführen. Auf Grund ihrer chemischen Konstitution haben diese Polymeren auch einen höheren Erweichungspunkt (z. B. 125 bis 130° C gegenüber 90 bis 95° C).

Die Verhältnisse liegen bei anderen hochmolekularen linearen Polymeren aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Polypropylen, ähnlich.

Es wurde nun gefunden, daß man die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung derartiger linearer Hochpolymerer aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen dadurch weitgehend beseitigen kann, daß man die Polymeren mit einem aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen, gegebenenfalls durch niedrige aliphatische Reste substituierten Lösungsmittel, das einen Siedepunkt zwischen 100 und 215° hat, in Mengen von vorzugsweise 5 bis 60 % versetzt. Die Lösungsmittel sollen nur in der Hitze, nicht jedoch bei normalen Temperaturen lösende Eigenschaften für das Polymere aufweisen. Die Polymeren werden nach der Zugabe des Lösungsmittels bei Temperatu-

ren von 120 bis 180° zu blasenfreien Strängen geliert, die entweder unmittelbar oder nach ihrer Zerkleinerung in einem zweiten Verformungsprozeß bei um 10 bis 30° höheren Temperaturen verformt werden. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Frage: Benzinfractionen mit Siedepunkten zwischen 100 bis 185°, Toluol, Xylol, Tetralin, Dekalin. Die Gelierung der Polymeren zwischen 120 und 180° zu blasenfreien Strängen wird zweckmäßig in einer Schneckenpresse vorgenommen.

Die Lösungsmittelzusätze drücken die Verarbeitungstemperaturen stark herab und verhindern dadurch unerwünschte Depolymerisations- bzw. Verackungserscheinungen.

Die mengenmäßigen Zusätze der Lösungsmittel können zwischen 5 und 60 % variieren, je nach Verwendungszweck. Beispielsweise sind für die Herstellung von Filmen und Folien Zusätze bis zu 30 % anzuwenden, während für die Herstellung von Fasern vorteilhaft 40 bis 60 % Lösungsmittel eingesetzt werden. Es ist auch möglich, Mischungen der oben genannten Lösungsmittel anzuwenden.

Zur Durchführung des Verfahrens geht man zweckmäßig von pulverförmigen oder granulierten Polymerisaten aus, die in einer Knetmaschine oder ähnlichen Aggregaten mit dem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur oder darunter angedüst und gut durchgearbeitet werden. Hierbei können gleichzeitig mit dem Lösungsmittel gegebenenfalls auch lösliche Farbstoffe, Gleitmittel, Stabilisatoren oder Antioxydantien zugesetzt werden. Das erhaltene Feuchtgut wird nun in einer Schneckenpresse – wobei sowohl Ein- als auch Doppelschnecken Verwendung finden können – bei Temperaturen zwischen 120 und 180° zu Strängen verpreßt, wobei die Temperaturen sich

nach dem Charakter des angesetzten Lösungsmittels richten. Es ist wichtig, daß bei diesem Prozeß eine gute Durchgelierung erzielt wird und die entstehenden Stränge keine Blaseneinschlüsse zeigen.

Die aus der Presse ausgestoßenen Stränge werden entweder unmittelbar anschließend weiter verformt oder nach dem Erkalten zuerst zerkleinert. Der Endverformungsprozeß, beispielsweise das Verspinnen zu Fäden oder das Erzeugen von Filmen oder Folien nach dem Blas- oder Gießverfahren, wird bei Temperaturen, die 10 bis 30° höher als die in der Schneckenpresse angewendeten Temperaturen liegen, durchgeführt.

Gegenüber Erzeugnissen, die ohne die Verwendung von Lösungsmitteln entsprechend dem vorliegenden Verfahren hergestellt worden sind, zeigen die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eine starke Rücknahme der Rekristallisationseigenschaften. Sie lassen sich bedeutend leichter verstrecken und zeichnen sich durch eine bessere Transparenz und gute mechanische Festigkeits- und Dehnungswerte aus.

Die Rückgewinnung der nach der Endverformung sich wieder ausscheidenden Lösungsmittel ist besonders einfach, da eine Wärmebehandlung mit heißer Luft oder Wasserdampf eine nahezu quantitative Aufarbeitung gestattet.

#### Beispiel 1

70 Teile eines Niederdruckpolyäthylens vom Molekulargewicht 250 000 werden in einem Knetter bei 15 bis 20° mit 30 Teilen Xylol bedüst und gut durchgearbeitet.

Das erhaltene Feuchtgut wird durch einen Doppelschneckenextruder geschickt, wobei ein Temperaturbereich von 130 bis 160 bis 125° aufrechterhalten wird. Die erhaltenen Stränge werden nach dem Erkalten granuliert.

In einem weiteren Arbeitsgang wird ein Teil des Granulats mit Hilfe eines Einschneckenextruders bei Temperaturen von 140 bis 170 bis 160° zu Schläuchen verblasen, ein anderer Teil wird unmittelbar über Breitschlitzdüsen zu Flachfolien verformt.

Ohne Lösungsmittelzusatz wäre für das vorliegende Polymer ein Temperaturbereich von 160 bis 210 bis 200° notwendig, um eine ähnlich gute Verformung zu ermöglichen, wobei jedoch ein merklicher Abbau des Polymeren eintritt, der sich durch eine Gelbfärbung der Endprodukte bemerkbar macht.

Die erhaltenen Folien, welche mit Hilfe von Wasserdampf gut von anhaftenden Lösungsmitteln befreit werden können, besitzen eine beachtliche Transparenz (gegenüber einem sonst mehr milchigen Charakter), sie lassen sich bei 125 bis 130° sowohl in der Längs- wie Querachse z. B. auf das 3-4fache verstrecken und besitzen dann sehr hohe mechanische Festigkeiten.

#### Beispiel 2

50 Teile eines Polyäthylens vom Molekulargewicht 150 000 werden mit 50 Teilen einer Benzin-

fraktion vom KP. 140 bis 150° in einer Mischvorrichtung angefeuchtet. Mit Hilfe einer Doppelschneckenpresse mit angesetzter Schüttelrinne wird bei Temperaturen von 130 bis 170° unmittelbar über eine Spinddüse mit 30 Löchern extrudiert. Die an der Düse herrschende Temperatur beträgt 200°. Die entstehenden Fäden werden durch einen 4 m langen Schacht in Heißluft von 160° gesponnen und die Fäden wie üblich aufgewickelt.

Nach Verstreckung auf das 8-10fache bei etwa 120 bis 130° werden Fäden mit einer Festigkeit von 6 bis 7 g/den erhalten.

#### Beispiel 3

Aus 80 Teilen Polypropylen (Molekulargewicht 60 000) und 20 Teilen Dekalin wird ähnlich Beispiel 1 in 2 Stufen zu einer Folie verformt, wobei das ab- geschiedene Lösungsmittel mit Hilfe von Wasserdampf entfernt wird. Die Folie ist in beiden Ebenen in der Wärme gut orientierbar und besitzt dann hohe Festigkeiten.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von geformten Gebilden aus linearen Hochpolymeren ungesättigter Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere mit einem aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen Lösungsmittel, das einen Siedepunkt zwischen 100 und 215° hat und das Polymere in der Hitze, nicht jedoch bei normaler Temperatur löst, versetzt und dann bei Temperaturen von 120 bis 180° zu blasenfreien Strängen geliert wird, die entweder unmittelbar oder nach ihrer Zerkleinerung in einem zweiten Verformungsprozeß bei um 10 bis 30° höheren Temperaturen verformt werden.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösungsmittel verwendet wird, das durch niedrige aliphatische Reste substituiert ist.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Benzinfraktionen mit Siedepunkten zwischen 100 und 185° verwendet.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Toluol verwendet.
4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Xylol verwendet.
5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dekalin verwendet.
6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Tetralin verwendet.

J. P. Bemberg Aktiengesellschaft

Vertreter: Kirchhofer, Ryffel & Co., Zürich